

明細書

窒素酸化物を接触還元する方法とそのための触媒

5 技術分野

本発明は、窒素酸化物（主として、NOとNO₂とからなる。以下、NO_xという。）の触媒による接触還元、即ち、触媒的還元のための方法に関する。詳しくは、本発明は、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程（excursion：行程）にてディーゼルエンジンやガソリンエンジンの燃焼室に燃料を供給して燃焼させ、生成した排ガスを触媒に接触させることによって、排ガス中のNO_xを接触還元する方法とそのための触媒に関する。このよ
うな方法とそのための触媒は、例えば、自動車のエンジンからの排ガスに含まれる有害な窒素酸化物を低減し、除去するために適している。

特に、本発明は、硫黄酸化物（主として、SO₂とSO₃とからなる。以下、SO_xとい
う。）の存在下に、周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を供給して燃焼させ、
その燃焼によって生成する排ガス中のNO_xを触媒の劣化なしに、接触還元するための方
法とそのための触媒に関する。

本発明において、上記「行程」（excursion）なる用語は、空気／燃料比率が時間軸に沿
ってその平均値から両方に動くこと又はそのような作業を意味する。上記「リッチ」なる
用語は、問題とする燃料の空気／燃料比率が化学量論的な空気／燃料比率よりも小さいこ
とを意味し、上記「リーン」なる用語は、問題とする燃料の空気／燃料比率が化学量論的
な空気／燃料比率よりも大きいことを意味する。通常の自動車ガソリンでは、化学量論的
な空気／燃料比率は約14.5である。また、本発明において、「触媒」は、燃料のリッ
チ／リーン燃焼の間、NO_xを除去するために作動する触媒又はこれを含む構造体を意味
する。

従って、本発明において、「周期的なリッチ／リーン燃料供給行程にて燃料を供給する」
とは、ディーゼルエンジンやガソリンエンジンの燃焼室に、燃料の燃焼を主としてリーン
条件（燃焼後の排ガス中の酸素濃度は、通常、5%から10%程度である。）で行い、上
記リッチ条件とリーン条件との間で交互に雰囲気を周期的に振動せるように、空気／燃
料比率を調整しながら、燃料を供給、注入又は噴射することをいう。従って、リッチ／リ

ーン行程は、リッチ／リーン条件と同義である。

背景技術

従来、排ガスに含まれるNO_xは、例えば、これを酸化した後、アルカリに吸収させる方法や、還元剤としてアンモニア、水素、一酸化炭素又は炭化水素を用いて、窒素に還元する等の方法によって除去されている。しかし、これらの従来の方法には、それぞれ欠点がある。

即ち、前者の方法によれば、環境問題を防止するために、生成するアルカリ性の廃水を処理する手段が必要である。後者の方法によれば、例えば、アンモニアを還元剤として用いる場合であれば、アンモニアが排ガス中のSO_xと反応して塩類を形成し、その結果、低温で触媒活性が低減する。また、とりわけ、自動車のような移動発生源からのNO_xを処理する場合、その安全性が問題となる。

他方、還元剤として水素、一酸化炭素又は炭化水素を用いる場合であれば、それら還元剤は、排ガスがNO_xよりも酸素を高濃度で含むので、その酸素と優先的に反応することとなり、かくして、NO_xを実質的に低減しようとなれば、多量の還元剤を必要とすることとなり、燃費が大きく低下する。

そこで、還元剤を用いることなしに、NO_xを接触分解することが提案されている。しかし、NO_xを直接に分解するために、従来知られている触媒は、その低い分解活性のために、未だ実用化されていない。他方、還元剤として、炭化水素や酸素含有有機化合物を用いるNO_x接触還元触媒として、種々のゼオライトが提案されている。特に、銅イオン交換ZSM-5やH型（水素型又は酸型）ゼオライトZSM-5（SiO₂/Al₂O₃モル比=30～40）が最適であるとされている。しかし、H型ゼオライトでさえ、十分な還元活性を有しておらず、特に、排ガス中に水分が含まれるとき、ゼオライト触媒は、ゼオライト構造の脱アルミニウムのために速やかに性能が低下することが知られている。

このような事情の下、NO_x接触還元のための一層高活性な触媒の開発が求められており、例えば、ヨーロッパ特許出願公開第526099号明細書やヨーロッパ特許出願公開第679427号明細書に記載されているように、最近、無機酸化物担体材料に銀又は銀酸化物を担持させてなる触媒が提案されている。この触媒は、酸化活性は高いものの、NO_xに対する選択還元活性が低いので、NO_xの窒素への変換速度が遅いことが知られ

ている。しかも、この触媒は、SO_x の存在下に速やかに活性が低下する問題がある。これらの触媒は、完全なリーン条件下に炭化水素を用いてNO_x をある程度選択的に還元する触媒作用を有するが、しかし、三元触媒に比べて、NO_x 除去率が低く、作動する温度ウインドウ（温度域）が狭いために、このようなリーンNO_x 触媒の実用化を困難にして5いる。かくして、NO_x 接触還元のための一層高耐熱性で高活性の触媒が緊急に求められている。

上述した問題を克服するために、例えば、国際公開第93／7363号明細書や国際公開第93／8383号明細書に記載されているように、最近、NO_x 貯蔵一還元システムが最も有望な方法として提案されている。このシステムによれば、燃料を周期的に短時間、10化学量論量を上回る量にて燃焼室に供給する。リーン燃焼エンジンを備えている自動車は、非常に小さい燃料／空気比率で駆動することができるので、従来のエンジンを備えた自動車よりも燃料消費率を低くすることができる。このようなリーン燃焼エンジンのNO_x 貯蔵一還元システムは、1～2分間隔の周期的な2工程によってNO_x を低減する。

即ち、第1の工程においては、（通常の）リーン条件下、白金やロジウム触媒上でNO₁₅はNO₂に酸化され、このNO₂はK₂CO₃やBaCO₃のようなアルカリ化合物からなる吸収剤に吸収される。次いで、第2工程のためのリッチ条件が形成され、このリッチ条件が数秒間、持続される。このリッチ条件下、上記吸収（貯蔵）されたNO₂は上記吸収剤から放出されて、白金やロジウム触媒上で炭化水素、一酸化炭素又は水素によって効率よく窒素に還元されるとされている。このNO_x 貯蔵一還元システムは、SO_x の不存在下₂₀であれば、長期間にわたってよく作動するが、SO_x が存在すれば、リーン及びリッチいずれの条件下においても、アルカリ化合物上のNO₂吸収サイトにおけるSO_x の不可逆的吸収によって、システムは急激に劣化するという問題を有している。

そこで、SO_x の共存下において、性能が劣化するというNO_x 貯蔵一還元システムの欠点を軽減し、又は問題を解決するために、最近、

25 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物と少なくともそれら2つの元素の複合酸化物とから選ばれる少なくとも1種を表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (a) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種と、

(e) 担体と

を内部触媒成分として有する内部触媒層とからなる触媒がNO_x貯蔵一還元システムに近いNO_x浄化能と高いSO_x耐久性を示すものとして、国際公開第02/89977号明細書に提案されている。

また、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる第1の触媒成分と、ジルコニア、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム及びこれらの混合物から選ばれる第2の触媒成分とを含む表面触媒層と、ロジウム、パラジウム、白金及びこれらの混合物から選ばれる第3の触媒成分を含む内部触媒層とからなる触媒が高いSO_x耐久性を示すものとして、国際公開第02/22255号明細書に提案されている。

発明の開示

本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、広範囲の反応温度においても、周期的なリッチ/リーン条件の下で燃料を燃焼させ、この燃焼によって生成した排ガス中のNO_xを触媒の劣化なしに、高い耐久性にて接触還元する方法とそのための触媒を提供することを目的とする。

特に、本発明は、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、とりわけ、NO_x吸蔵触媒の深刻な問題点であった硫黄酸化物共存下での劣化とリッチ時の有害なアンモニアの生成がなく、広い温度域において、周期的なリッチ/リーン燃焼のリーン行程において、NO_xを還元するための耐久性にすぐれた触媒を提供することを目的とする。

更に、本発明は、不活性な支持用の基材に触媒を担持させてなるNO_x接触還元のための触媒構造体を提供することを目的とする。

本発明によれば、周期的なリッチ/リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウ

ム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び
／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも
1種からなる貴金属触媒成分と、

5 (e) 担体とからなる触媒成分Bと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及び
マンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少
なくとも1種からなる触媒成分Cとからなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接
10 触還元する方法が提供される。この方法において用いる上記触媒を単層触媒ということと
する。

本発明の好ましい態様によれば、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼
させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方
法において、上記触媒が

15 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウ
ム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び
／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

20 (C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及び
マンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少
なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1
種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有
することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法が提供される。この方法
において用いる上記触媒を第1の2層触媒ということとする。

特に、本発明によれば、上述した単層触媒と第1の2層触媒において、触媒成分Aは、

白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましい。

更に、本発明の別の好ましい態様によれば、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

5 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び
10 ／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

15 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

20 (B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法が提供される。この方法において用いる上記触媒を第2の2層触媒ということとする。

25 本発明によれば、この第2の2層触媒において、表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方は、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましい。

更に、本発明によれば、別の側面として、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給

して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒として、上記触媒が提供される。

特に、本発明によれば、最も好ましい態様として、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒構造体に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒構造体が不活性な基材上に上記触媒を有せしめてなるものである触媒構造体が提供される。
5

また、本発明によれば、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体であって、不活性な基材上に上記触媒を有せしめてなる触媒構造体が提供される。

10

図面の簡単な説明

第1図は、本発明による触媒の一例を用いて、反応温度250～400℃にわたって排ガスを処理したときのガス中の窒素酸化物と窒素の濃度の時間（リッチ／リーン時間）による変化を示す。

15

第2図は、比較例による触媒の一例を用いて、反応温度250～400℃にわたって排ガスを処理したときのガス中の窒素酸化物と窒素の濃度の時間（リッチ／リーン時間）による変化を示す。

発明を実施するための最良の形態

20

本発明において、窒素酸化物の接触還元とは、リーン時に触媒上に吸着されたNO_xがリッチ時に触媒反応によってアンモニアに転換され、このアンモニアが触媒の固体酸上に蓄積され、このようにして蓄積されたアンモニアがリーン時に酸素の共存下でNO_xと反応し、リーン／リッチの全工程にわたって、NO_xが高い効率で窒素と水、一酸化炭素、二酸化炭素等に変換されることをいう。

25

前記国際公開第93/7363号明細書及び国際公開第93/8383号明細書に記載されているNO_x貯蔵－還元システムにおいては、第2図に示すように、NO_xがリーン条件下において、アルカリ化合物のような塩基性材料上に吸収され、そのように吸収されたNO_xがリッチ条件下に水素、一酸化炭素、炭化水素等の還元剤によって還元されて、窒素が生成するので、窒素の生成はリッチ条件下にのみ認められる。これに対して、本発

明の方法においては、第1図に示すように、リーン条件下にのみ、窒素が生成する。このことは、本発明の方法においては、リッチ条件下に触媒上で生成したアンモニアがこの触媒中の固体酸触媒成分上に吸着され、このようにして固体酸触媒成分上に吸着されたアンモニアがリーン条件下においてのみ、NO_x を選択的に窒素に還元するためである。従つて、本発明の方法によれば、リッチ条件下においてのみ窒素が生成する前述したNO_x 貯蔵-還元システムとは明確に異なる反応機構によってNO_x が浄化される。

酸素の共存下において、アンモニアによるNO_x の選択還元反応は、次式



で進行するので、排ガス中に存在するNO_x の50%がアンモニアに転換すれば、排ガス中のNO_x はすべて窒素に転換されることになる。

本発明による排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための第1の触媒は、周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、この触媒は、

(A) (a) セリア又は

15 (b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとからなる。即ち、本発明による第1の触媒は単層触媒である。

本発明において、上記触媒成分Aは、場合によっては、それが酸素貯蔵機能を有する点に着目して、酸素貯蔵物質ということがある。

本発明によれば、上記触媒において、全触媒成分の重量基準にて、触媒成分Aは30～

70重量%、触媒成分Bは20～50重量%、触媒成分Cは10～25重量%の範囲であることが好ましい。更に、本発明によれば、触媒成分Bは、貴金属触媒成分0.5～5重量%と担体95～99.5重量%とからなることが好ましい。

本発明によれば、触媒成分Aは、1つの態様として、成分(c)として記載されている
5 ように、少なくとも2つの元素の酸化物及び／又は複合酸化物(固溶体)、即ち、少なくとも2つの元素の混合物と少なくともそれら2つの元素の複合酸化物(固溶体)とから選ばれる少なくとも1種であってよいが、ここに、上記混合物は、均一な混合物であることが好ましい。しかし、本発明によれば、上記少なくとも2つの元素の酸化物の混合物よりは、上記少なくとも2つの元素の複合酸化物が好ましく用いられ、特に、二元系又は三元
10 系の複合酸化物が好ましく用いられる。

例えば、二元系複合酸化物の場合、固溶体における各元素の酸化物基準重量比は、セリア／酸化プラセオジム複合酸化物、セリア／ジルコニア複合酸化物、セリア／酸化テルピウム複合酸化物、セリア／酸化サマリウム複合酸化物等であれば、好ましくは、80／20から60／40の範囲である。また、三元系複合酸化物の場合、固溶体における酸化物基準重量比は、セリア／酸化ガドリニウム／ジルコニア複合酸化物、セリア／酸化ネオジム／ジルコニア複合酸化物、セリア／ジルコニア／酸化プラセオジム複合酸化物、セリア／ジルコニア／酸化ランタン複合酸化物、セリア／ジルコニア／酸化サマリウム複合酸化物、セリア／ジルコニア／酸化テルピウム複合酸化物等であれば、好ましくは、45／30／30から75／20／5の範囲である。但し、本発明において、これらの複合酸化物中のそれぞれ元素の酸化物基準重量比は、セリア、ジルコニア、酸化テルピウム、酸化プラセオジム、酸化ガドリニウム、酸化ネオジム、酸化サマリウム及び酸化ランタンをそれぞれ CeO_2 、 ZrO_2 、 TbO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Ga_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 及び La_2O_3 として計算するものとする。

本発明による触媒における触媒成分Aは、例えば、次のような方法によって調製することができる。即ち、先ず、触媒成分を構成する元素の水溶性塩、例えば、硝酸塩の水溶液を中和し、又は加熱加水分解して、水酸化物を形成させた後、得られた生成物を酸化性又は還元性雰囲気中、300～900℃の温度で焼成すればよい。しかし、市販されている上記元素の水酸化物や酸化物を上述したように焼成することによっても、触媒成分Aを得ることができる。

本発明において、触媒成分Cのうち、固体酸としては、H-Yゼオライト、H-モルデナイト、H- β ゼオライト、H-ZSM-5等の酸型ゼオライトや、また、酸化チタン、ジルコニア、シリカーアルミナ等を用いることができる。これらのなかで、アンモニア吸着の点からは、H-モルデナイトが最も好ましく用いられる。金属酸化物を担持させた固体酸は、バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる1種以上の金属酸化物を上述したような固体酸に担持させた触媒成分である。固体酸に担持させる金属酸化物は、排ガスを処理する際の反応温度に応じて、最適に選ぶ必要があるが、反応温度が200～300℃の領域では、バナジウムや銅の酸化物が好ましく用いられ、他方、反応温度が300℃以上の領域においては、タングステン、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル又はマンガンの酸化物が好ましく用いられる。また、種々の金属酸化物を担持させた固体酸触媒成分を混合して用いることによって、広い温度領域で効果的な触媒とすることができます。これらの金属酸化担持固体酸からなる触媒成分は、従来より知られている金属酸化物担持法、例えば、含浸法、イオン交換法、混練法等の方法によって調製することができる。

本発明によれば、金属酸化物を担持させた固体酸における金属酸化物の担持量は、固体酸と金属酸化物成分の合計重量の0.1～10重量%の範囲である。金属酸化物の担持量が0.1重量%よりも少ないと、リーン時のアンモニアによるNO_xの選択還元反応が不十分であり、他方、10重量%を越えるときは、アンモニアの再酸化が起こって、NO_x浄化率が低下する。

特に、本発明による触媒は、表面触媒層と内部触媒層とを有する2層触媒であって、上記表面触媒層が排ガスと直接に接触するように露出しているものであることが好ましい。

本発明による好ましい第1の2層触媒は、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及び

マンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

5 (e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とからなるものである。

即ち、本発明による第1の2層触媒においては、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒成分Aと触媒成分Cとからなり、内部触媒層の内部触媒成分は、前記触媒成分Bからなる。ここに、本発明によれば、表面触媒成分／内部触媒成分の重量比は1～3の範囲である。ここに、本発明によれば、表面触媒成分／内部触媒成分の重量比は1～3の範囲であることが好ましく、また、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒成分A 50～90重量%と触媒成分C 10～50重量%とからなることが好ましい。内部触媒層の内部触媒成分は、前記触媒成分Bであり、前述したように、この触媒成分Bは、貴金属触媒成分0.5～5重量%と担体95～99.5重量%とからなることが好ましい。

特に、本発明によれば、このように表面触媒層と内部触媒層とを有する2層触媒は、不活性な基材上に内部触媒層と表面触媒層とがこの順序で積層された触媒構造体として用いられる。

また、本発明による好ましい第2の2層触媒は、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

20 (c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及び

25 マンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウ

ム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び
／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1
種からなる貴金属触媒成分と

5 (e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有
するものである。

即ち、本発明による第2の2層触媒においては、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触
媒成分Aと触媒成分Cとからなり、内部触媒層の内部触媒成分は、前記触媒成分Aと触媒
成分Bとからなる。この第2の2層触媒は、内部触媒層の内部触媒成分が前記触媒成分A
10と共に前記触媒成分Bとを有する点において、第1の2層触媒と相違する。

本発明によれば、この第2の2層触媒においても、表面触媒成分／内部触媒成分の重量
比は1～3の範囲であることが好ましく、また、表面触媒層の表面触媒成分は、前記触媒
成分A 50～90重量%と触媒成分C 10～50重量%とからなることが好ましい。また、
内部触媒層の内部触媒成分は、触媒成分A 30～90重量%と貴金属触媒成分0.5～5
15重量%と前記担体5～69.5重量%からなることが好ましい。

第1の2層触媒と同様に、このように表面触媒層と内部触媒層とを有する第2の2層触
媒も、好ましくは、不活性な基材上に内部触媒層と表面触媒層とがこの順序で積層された
触媒構造体として用いられる。

特に、本発明によれば、第1及び第2の2層触媒のいずれにおいても、表面触媒層は、
20触媒成分Aと触媒成分Cとからなる表面触媒成分を少なくとも75重量%、好ましくは、
少なくとも90重量%を有する。表面触媒層において、表面触媒成分の割合が75重量%
を下回るときは、得られる表面触媒層のリーン時のNO_x吸着効果とアンモニアによる
NOの選択還元反応が不十分となると共に、SO_x耐久性も低下することとなる。

また、第1及び第2の2層触媒のいずれにおいても、内部触媒層は、(触媒成分Aと)
25触媒成分Bからなる内部触媒成分を少なくとも50重量%、好ましくは、少なくとも75
重量%を有する。内部触媒層において、内部触媒成分の割合が50重量%を下回るときは、
リーン時のNO酸化能とリッチ時のアンモニア生成率が低下する。

本発明による第2の2層触媒において、内部触媒層の第1の触媒成分Aは酸素貯蔵物質
からなり、この酸素貯蔵物質は、NO_x吸着剤として機能する。この酸素貯蔵物質、即ち、

触媒成分Aは、内部触媒成分において、金属酸化物換算にて、30～90重量%の範囲を占める。第2の触媒成分Bは、貴金属触媒成分と担体とからなり、この貴金属触媒成分は、好ましくは、担体と上記触媒成分Aとに担持されているが、しかし、貴金属触媒成分と触媒成分Aとが共に担体に担持されていてもよい。

5 本発明において、触媒成分Bにおける上記担体としては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ゼオライト、チタニア等の従来より知られているものが用いられる。この担体は、好ましくは、内部触媒成分において、5～69.5重量%の範囲で用いられる。

本発明による第2の2層触媒の内部触媒層において、第2の触媒成分B中の貴金属触媒成分は、内部触媒成分中、金属換算にて、0.5～5重量%の範囲で含まれている。上記貴金属触媒成分の内部触媒成分中の割合が金属換算にて5重量%を越えても、リッチ時のアンモニア生成率が向上せず、逆に、場合によっては、リーン時に固体酸上に吸着したアンモニアの酸化を促進し、リーン時のNO_xとアンモニアとの選択還元反応の選択性が低下する。他方、上記貴金属触媒成分の内部触媒成分中の割合が金属換算にて0.5重量%よりも少ないとときは、還元剤によるアンモニア生成が低下する。貴金属触媒成分を担体と酸素貯蔵物質に担持させるに際して、用いる担体がイオン交換能を有する場合は、分散度を高めることができるので、貴金属触媒成分をイオン交換担持させることができ。しかし、この場合においても、上記イオンを1%を越えるような高い担持率にて担体に担持するときは、担体のイオン交換能に限界があることから、上記元素は、そのイオンと酸化物とが混在した状態で担持されることが多い。

本発明による第2の2層触媒における内部触媒成分は、好ましくは、例え、先ず、含浸法やイオン交換法等の適宜の手段にてアルミナ等の担体又は酸素貯蔵物質に貴金属触媒成分を担持させた後、酸化性又は還元性雰囲気中、500～900℃の温度で焼成することによって、担体又は酸素貯蔵物質上に貴金属触媒成分を担持させた粉体として得ることができる。勿論、必要に応じて、上述したようにして、アルミナ等の担体に貴金属触媒成分を担持させたものと酸素貯蔵物質とをそれぞれ調製し、これらを混合することによっても、内部触媒成分を粉体として得ることができる。

本発明によれば、前述したように、単層触媒と第1の2層触媒における触媒成分Aは、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴

金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましく、また、第2の2層触媒において、表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方は、白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであることが好ましい。

5 このように、触媒成分Aが白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものであるとき、酸素貯蔵物質である触媒成分AへのNO_xの吸着が広い温度範囲において促進され、その結果、NO_x浄化率が広い温度範囲にわたって向上する。また、NO_x吸着による触媒成分Aの熱的劣化が抑制されるので、触媒の耐熱性も向上する。

10 本発明による触媒において、触媒成分Aは、リーン工程において、主として排ガス中のNO_xを吸着する役割を果たす。触媒成分Aは、NO吸着サイトとNO₂吸着サイトの双方を有する。用いる酸化物の種類にもよるが、一般的には、NO₂吸着サイト量が大きい。貴金属触媒成分を含む触媒成分Bは、このように、触媒成分Aに吸着されたNO_xをリッチ工程においてアンモニアに高効率に還元する役割を担うと共に、リーン期間において、15 NOを酸化し、NO_x吸着率を高める機能を果たす。種々の貴金属触媒成分のなかでは、アンモニアの生成効率とNOの酸化力の点から、白金が最も好ましく用いられるが、触媒に低温性能が望まれるときには、低温域でのアンモニア生成にすぐれるロジウム又はパラジウムが好ましく用いられる。また、ロジウムとパラジウムから選ばれる少なくとも1種と白金の組合せも同様に好ましく用いられる。

20 本発明によれば、前述したように、触媒は、表面触媒層と内部触媒層とを有する2層触媒であることが好ましいが、このような2層触媒(第1及び第2の2層触媒)の場合には、排ガス中のSO₂が内部触媒層中の貴金属触媒成分に酸化される前に、主としてSO₂として、表面触媒層の触媒成分Aに吸着されるので、リッチ時に気相中に容易に脱離され、その結果、本発明の触媒は、SO_x共存下においても、触媒性能が劣化しないという利点を25 有する。一方、短時間のリッチ条件下に、内部触媒層中の貴金属触媒成分の高い還元力の助けによって、NO_xは、窒素ではなく、アンモニアに速やかに還元される。このように、NO_xの還元によって生成したアンモニアは、気相中に脱離することなく、表面触媒層中の(金属酸化物担持)固体酸触媒成分Cにほぼ完全に捕捉される。更に、このように、触媒成分Cによって捕捉されたアンモニアは、次のリーン行程において、酸素共存下でのア

ンモニアによるNOの選択還元反応に利用される。即ち、触媒成分Cによって捕捉されたアンモニアは、次のリーン行程において、内部触媒層の貴金属触媒成分によって再酸化されることなく、触媒成分C上において、アンモニアによるNO_xの選択還元に有効に用いられる。本発明の触媒によれば、このような結果として、リーン／リッチ行程において、高いNO_x浄化率を得ることができる。

5 本発明による第2の2層触媒によれば、内部触媒層が触媒成分Aと共に、更に、触媒成分Bを有する。従って、排ガス中のSO₂が内部触媒層中の貴金属触媒成分に酸化される前に主としてSO₂として表面触媒層中の触媒成分Aによって吸着されるので、リッチ時に気相中に容易に脱離され、その結果として、SO_x共存下においても触媒性能が劣化しないという利点を有するのみならず、内部触媒層中の貴金属触媒成分上でNO酸化によって生成するNO₂の吸着率が向上するので、リーン／リッチ行程で更に高いNO_x浄化率を得ることができる。

10 本発明において、触媒が表面触媒層と内部触媒層とからなる場合、表面触媒層の厚みは、触媒のリッチ／リーン工程におけるNO_x還元能及び耐SO_x被毒性に大きい影響を及ぼす。表面触媒層の最適の厚みは、温度、酸素濃度、空間速度(SV)等のような反応条件にもよるが、リッチ／リーン行程において、高いNO_x還元能を得ることができる好ましい表面触媒層の厚みは、20μmから80μmの範囲である。しかし、通常、40μm程度が好ましい。表面触媒層の厚みを80μm以上としても、それに見合って性能が向上せず、内部触媒層へのNO_xと還元剤の拡散が阻害されるので、むしろ性能が低下する。また、表面触媒層の厚みを20μmより小さくしたとき、リーン時のNO_x及びSO₂の吸着率が低下し、リッチ時に内部触媒層で生成したアンモニアの捕捉率が低下し、リーン時におけるアンモニアによるNO_xの選択還元反応が不十分となり、その結果、NO_x浄化能が低下する。ここに、本発明によれば、各触媒層の厚みは、便宜的に触媒層の見かけ密度を1.0g/cm³とし、触媒成分を含むスラリーの基材への塗布量から計算にて求めることができる。

20 内部触媒層は、内部触媒成分の貴金属成分のNO_x酸化、アンモニア生成能が高く、従って、その厚みがリッチ／リーン工程におけるNO_x還元能に及ぼす影響は、表面触媒層の厚み程には大きくはないが、しかし、通常は、10μmから50μmの範囲が適当である。内部触媒層の厚みを50μmよりも厚くしても、それに見合って性能が向上せず、他

方、内部触媒層の厚みを $10 \mu\text{m}$ より小さくしたときは、リッチ／リーン工程を合わせた総合的な NO_x 還元能が低下する。

本発明によれば、触媒成分は、前述したように、粉末や粒状物のような種々の形態にて得ることができる。従って、従来からよく知られている任意の方法によって、このような触媒成分を用いて、例えば、ハニカム、環状物、球状物等のような種々の形状に成形することができる。このような触媒構造体の調製に際して、必要に応じて、適当な添加物、例えば、成形助剤、補強材、無機纖維、有機バインダー等を用いることができる。

特に、本発明による触媒は、任意の形状の支持用の不活性な基材の表面に、例えば、ウォッシュ・コート法によって、（例えば、塗布して、）触媒層を有する触媒構造体とするのが有利である。上記不活性な基材は、例えば、コーボーライトのような粘土鉱物や、また、ステンレス鋼のような金属、好ましくは、Fe-Cr-Alのような耐熱性の金属からなるものであってよく、また、その形状は、ハニカム、環状、球状構造等であってよい。

また、本発明の好ましい態様である2層触媒の場合、表面触媒層と内部触媒層のための触媒成分は、前述したように、粉末や粒状物のような種々の形態にて得ができる。従って、従来からよく知られている任意の方法によって、このような内部触媒成分を用いて、内部触媒層を、例えば、ハニカム、環状物、球状物等のような種々の形状に成形し、その後、表面触媒成分を用いて、上記内部触媒層の表面に表面触媒層を形成することによって、種々の形状の触媒構造体とができる。このような触媒構造体の調製に際して、必要に応じて、適当な添加物、例えば、成形助剤、補強材、無機纖維、有機バインダー等を用いることができる。

このような本発明による触媒はいずれも、熱に対する抵抗にすぐれるのみならず、硫黄酸化物に対する抵抗性にもすぐれており、ディーゼルエンジンやリーンガソリンエンジン自動車排ガス中の NO_x の還元、即ち、脱硝するための触媒として用いるのに好適である。

本発明においては、触媒は、好ましくは、燃料の燃焼雰囲気が前述したようなリッチ条件とリーン条件の間で振動する条件下での触媒反応において用いられる。ここに、触媒反応の周期（即ち、リッチ雰囲気（又はリーン雰囲気）から次のリッチ雰囲気（又はリーン雰囲気）までの時間）は、好ましくは、5～150秒、特に好ましくは、30～90秒である。また、リッチ／リーン幅、即ち、リッチ時間（秒）／リーン時間（秒）は、通常、0.5／5～10～150の範囲であり、好ましくは、2／30～5／90の範囲である。

- リッチ条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で10～14の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リッチ条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNO_x、5～6容量%の水、2～3容量%の一酸化炭素、2～3容量%の水素、数千容量ppmの炭化水素及び0～0.5容量%の酸素を含む。一方、リーン条件は、燃料としてガソリンを用いる場合には、通常、エンジンの燃焼室に重量比で20～40の空気／燃料比率で燃料を周期的に噴射することによって形成される。リーン条件下の典型的な排ガスは、数百容量ppmのNO_x、5～6容量%の水、数千容量ppmの一酸化炭素、数千容量ppmの水素、数千容量ppmの炭化水素及び5～10容量%の酸素を含む。
- 本発明による触媒を用いるNO_x接触還元のために好適な温度は、個々のガス組成にもよるが、リッチ行程において、長期間にわたってNO_xに対して有効な触媒反応活性を有するように、通常、150～550℃の範囲であり、好ましくは、200～500℃の範囲である。上記反応温度域においては、排ガスは、好ましくは、5000～150000h⁻¹の範囲の空間速度で処理される。
- 本発明の方法によれば、上述したように、NO_xを含む排ガスを周期的なリッチ／リーン工程において、上述した触媒に接触させることによって、酸素、硫黄酸化物又は水分の存在下においても、排ガス中のNO_xを安定に且つ効率よく接触還元することができる。
- 本発明による触媒は、必要に応じて、リーン時に貯蔵したNO_xをリッチ時に還元する、前述したNO_x貯蔵－還元システムにおいて用いるNO_x貯蔵－還元触媒と組み合わせて用いることができる。即ち、上記NO_x貯蔵－還元触媒を前段触媒として用いて、エンジンからの排ガスを処理した後、本発明による触媒を後段触媒として用いて処理することができる。
- 上記NO_x貯蔵－還元触媒は、リーン時に排ガス中のNO_xを貯蔵し、リッチ時に排ガス中に多量に含まれる炭化水素や一酸化炭素等の還元成分によってNO_xを窒素にまで還元するが、このリッチ時にアンモニアも副生的に多少とも生成する。このときにNO_x貯蔵－還元触媒は、アルカリ性が強く、このように生成したアンモニアがNO_x貯蔵－還元触媒に吸着されることなく、触媒後流に排出されて、環境上問題となる場合がある。
- 他方、本発明による触媒は、リーン時にNO_xを吸着し、この吸着したNO_xをリッチ時にアンモニアに転換すると共に、このアンモニアを吸着し、次いで、リーン時にこのアン

モニアを気相NO_xと反応させ、かくして、アンモニアによる選択的還元反応によってNO_xを高い効率で浄化するものである。それ故、本発明による触媒は、アンモニアを吸着する成分、即ち、固体酸触媒を本質的に含んでいるので、NO_x貯蔵—還元触媒のNO_x貯蔵のために用いられるようなアルカリ土類又はアルカリ金属のような強いアルカリ性成5 分を用いることができない。その結果、本発明による触媒を用いる排ガスの処理においては、高温でのNO_x吸着率が低下して、高温でのNO_x浄化が必ずしも十分でないおそれもある。そこで、高温でのNO_x浄化を行うに際しては、これまでに既に知られているNO_x貯蔵—還元触媒を併用することが好ましい場合がある。

そこで、上述したように、上記NO_x貯蔵—還元触媒を前段触媒として用いると共に、10 本発明による触媒を後段触媒として用いることによって、前段触媒による排ガスの処理によって生成したアンモニアを後段触媒に吸着させて、NO_xの還元に有効利用することができる。更に、前段触媒による排ガスの処理において、後段触媒よりも高い温度域にてNO_x浄化率の高い触媒を用いることにより、一層広い温度範囲において高いNO_x浄化率を得ることができる。

15 上記前段触媒、即ち、NO_x貯蔵—還元触媒としては、例えば、アルミナを担体とし、この担体上に、例えば、カリウム、ナトリウム、リチウム及びセシウムのようなアルカリ金属とバリウム及びカルシウムのようなアルカリ土類金属とランタン、セリウム及びイットリウムのような希土類金属から選ばれた少なくとも一種の成分と共に、白金のような貴金属成分とを担持させてなる、一般にNO_x吸着還元触媒と呼ばれるものや、また、アル20 ミナを担体とし、この担体上に、例えば、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種と希土類金属から選ばれる少なくとも一種と白金のような貴金属から選ばれる少なくとも一種とを担持させ、更に、必要に応じて、チタン等を含有させてなる、一般にNO_x吸着触媒と呼ばれるものを挙げることができる。

25 産業上の利用可能性

本発明の触媒によれば、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、また、広範囲の反応温度においても、排ガス中のNO_xを触媒の劣化なしに、高い耐久性にて接触還元することができる。特に、本発明の触媒によれば、酸素、硫黄酸化物又は水の存在下においても、とりわけ、NO_x貯蔵—還元システムの深刻な問題点であった硫黄酸化物共存下で

の劣化とリッチ時の有害なアンモニアの生成なしに、広い温度域において、高い耐久性にて排ガス中のNO_xを還元除去することができる。

実施例

5 以下に触媒成分である粉体触媒の製造例と共に、これを用いるハニカム触媒構造体の製造例とこれらハニカム触媒構造体の窒素酸化物還元性能を実施例として挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、すべての「部」及び「%」は、特に明示しない限り、重量基準である。

10 (1) 触媒成分Aの調製

製造例1

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃・6H₂O) 151.37gを加えて、水溶液とし、これに0.1規定のアンモニア水を加えて、セリウムイオンを中和加水分解し、1時間熟成した。得られたスラリーを濾過し、120℃で24時間乾燥した
15 後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア粉体(比表面積138m²/g)を得た。

製造例2

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃・6H₂O) 103.77gと硝酸プラセオジム(Pr(NO₃)₃・6H₂O) 35.77gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とプラセオジム塩20 を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空气中、500℃で3時間焼成して、セリア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体(酸化物基準重量比60/40、比表面積112m²/g)を得た。

製造例3

25 イオン交換水1000mLに硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃・6H₂O) 34.59gとオキシ硝酸ジルコニウム(ZrO(NO₃)₂) 84.45gと硝酸ランタン(La(NO₃)₃・6H₂O) 7.97gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とランタン塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃

で24時間乾燥した後、空気中、500°Cで3時間焼成して、セリア／ジルコニア／酸化ランタン複合酸化物粉体（酸化物基準重量比22／73／5、比表面積80m²/g）を得た。

製造例4

5 イオン交換水1000mLに硝酸セリウム（Ce (NO₃)₃・6H₂O）121.06gと
オキシ硝酸ジルコニウム（ZrO (NO₃)₂）28.12gと硝酸ガドリニウム
（Gd (NO₃)₃・6H₂O）7.48gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に
0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコウム塩とガドリニウム
塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離
10 し、これを120°Cで24時間乾燥した後、空気中、500°Cで3時間焼成して、セリア
／ジルコニア／酸化ガドリニウム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比72／24／4、比
表面積198m²/g）を得た。

製造例5

15 イオン交換水1000mLに硝酸セリウム（Ce (NO₃)₃・6H₂O）109.43gと
オキシ硝酸ジルコニウム（ZrO (NO₃)₂）31.27gと硝酸ネオジム（Nd (NO₃)₃・
6H₂O）15.63gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のア
ンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコウム塩とネオジム塩を中和加水分解し
た後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120°C
で24時間乾燥した後、空気中、500°Cで3時間焼成して、セリア／ジルコニア／酸化
20 ネオジム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比70／20／10、比表面積171m²/g）
を得た。

製造例6

25 イオン交換水1000mLに硝酸セリウム（Ce (NO₃)₃・6H₂O）103.77gと
硝酸テルビウム（Tb (NO₃)₃・6H₂O）40.96gとを溶解させて、水溶液を調製し
た。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とテルビウム塩を中
和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、こ
れを120°Cで24時間乾燥した後、空気中、500°Cで3時間焼成して、セリア／酸化
テルビウム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比70／30、比表面積139m²/g）を得
た。

製造例 7

イオン交換水 1 0 0 0 mL に硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1 2 1. 0 6 g と
オキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 2 8. 1 2 g と硝酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3. 4 0 g とを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に 0. 1 規定のアン

5 モニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とサマリウム塩を中和加水分解
した後、1 時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを 1 2 0 ℃
で 2 4 時間乾燥した後、空気中、5 0 0 ℃で 3 時間焼成して、セリア／ジルコニア／酸化
サマリウム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比 7 2 / 2 4 / 4、比表面積 1 8 7 m^2/g ）
を得た。

10

(2) 触媒成分 B の調製

製造例 8

イオン交換水 1 0 0 mL に Pt ($\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9. 0 %）8. 4
0 g を加えて、水溶液とし、これに γ -アルミナ（住友化学工業（株）製 KC-501、
15 以下、同じ）6 0 g を投入し、攪拌しながら、1 0 0 ℃で乾燥させた後、空気中、5 0 0 ℃
にて 3 時間焼成して、 γ -アルミナ上に白金 1 % を担持させてなる触媒粉体を得た。

製造例 9

製造例 8において、Pt ($\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9. 0 %）8. 4 0 g に
代えて、硝酸ロジウム水溶液（ロジウムとして 9. 0 %）4. 2 0 g と Pt ($\text{NH}_3)_4$
20 ($\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9. 0 %）8. 4 0 g とを用いた以外は、同様にして、 γ -
アルミナ上に白金 1 % とロジウム 0. 5 % を担持させてなる触媒粉体を得た。

製造例 10

製造例 8において、Pt ($\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9. 0 %）8. 4 0 g に
代えて、硝酸パラジウム水溶液（パラジウムとして 9. 0 %）4. 2 0 g と Pt ($\text{NH}_3)_4$
25 ($\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として 9. 0 %）8. 4 0 g とを用いた以外は、同様にして、 γ -
アルミナ上に白金 1 % とパラジウム 0. 5 % を担持させてなる触媒粉体を得た。

(3) 触媒成分 C の調製

製造例 11

アンモニアモルデナイト-10（ズードケミカル社製、シリカ／アルミナ比=10）を空気中、500°Cで3時間焼成して、H-モルデナイトを得た。

製造例12

アンモニアβ-ゼオライトト-25（ズードケミカル社製、シリカ／アルミナ比=25）
5 を空気中、500°Cで3時間焼成して、H-β-ゼオライトを得た。

製造例13

硫酸法の工程から得られたメタチタン酸（TiO(OH)₂）（ケミラピグメント社製）を酸化チタン換算で60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーにメタタングステン酸アンモニウム水溶液（WO₃として50%水溶液）をWO₃換算で6.
10 7g加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に空気中、500°Cで3時間焼成して、WO₃を10%担持させた酸化チタン粉体を得た。

製造例14

酸化ジルコニウムを60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーにメタタングステン酸アンモニウム水溶液（WO₃として50%水溶液）をWO₃換算で6. 7gとシュウ酸バナジウム水溶液（V₂O₅として10%水溶液）をV₂O₅換算で0. 67gを加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に、空気中、500°Cで3時間焼成して、V₂O₅ 1%とWO₃ 10%を担持させた酸化ジルコニウム粉体を得た。
15

製造例15

アンモニウムβ-ゼオライト-25（ズードケミカル社製、シリカ／アルミナ比=25）
20 を60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーに硝酸銅をCuO換算で1. 54g加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に、空気中、500°Cで3時間焼成して、CuO 2. 5%を担持させたβ-ゼオライト粉体を得た。

製造例16

アンモニウムβ-ゼオライト-25（ズードケミカル社製、シリカ／アルミナ比=25）
25 を60g計量し、これに適量の水を加え、スラリーとした。このスラリーに硝酸鉄をFe₂O₃換算で1. 54g加え、攪拌しながら、蒸発、乾固させた。これを更に、空気中、500°Cで3時間焼成して、Fe₂O₃を2. 5%担持させたβ-ゼオライト粉体を得た。

(4) 触媒成分A及びBの調製

製造例 17

イオン交換水 1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 151.37gを加えて、水溶液とし、これに0.1規定のアンモニア水を加えて、セリウムイオンを中和加水分解し、1時間熟成した。得られたスラリーを濾過し、120°Cで24時間乾燥した後、空气中、500°Cで3時間焼成して、セリア粉体（比表面積 $138\text{m}^2/\text{g}$ ）を得た。

イオン交換水 1000mLに $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として9.0%）8.40gを加えて、水溶液とし、これにγ-アルミナ30gと上記セリア粉体30gを投入し、攪拌しながら、100°Cで乾燥させた後、空气中、500°Cで3時間焼成して、
10 γ-アルミナ／セリア（重量比1／1）上に白金1%を担持させてなる触媒粉体を得た。

このγ-アルミナ／セリア（重量比1／1）上に白金1%を担持させてなる触媒粉体の調製において、γ-アルミナ10gとセリア粉体50gを用いた以外は、同様にして、γ-アルミナ／セリア（重量比1／5）上に白金1%を担持させてなる触媒粉体を得た。

製造例 18

15 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として9.0%）8.40gに代えて、硝酸ロジウム水溶液（ロジウムとして9.0%）4.20gと $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として9.0%）8.40gとを用い、γ-アルミナ10gとセリア粉体50gを用いた以外は、製造例17と同様にして、γ-アルミナ／セリア（重量比1／5）上に白金1%とロジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体を得た。

20 製造例 19

25 製造例17において、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として9.0%）8.40gに代えて、硝酸パラジウム水溶液（パラジウムとして9.0%）4.20gと $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 水溶液（白金として9.0%）8.40gとを用いた以外は、同様にして、γ-アルミナ／セリア（重量比1／1）上に白金1%とパラジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体を得た。

20 製造例 20

イオン交換水 1000mLに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 34.59gとオキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 84.45gと硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.97gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアン

モニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とランタン塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空気中、500℃で3時間焼成して、セリア／ジルコニア／酸化ランタン複合酸化物粉体（酸化物基準重量比22／73／5、比表面積80m²/g）を得た。

以下、製造例17と同様にして、γ-アルミナとセリア／ジルコニア／酸化ランタン複合酸化物との混合物（重量比1／2）上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を得た。

製造例21

イオン交換水1000mLに硝酸セリウム（Ce(NO₃)₃・6H₂O）77.83gとオキシ硝酸ジルコニウム(ZrO(NO₃)₂)36.03gと硝酸プラセオジム(Pr(NO₃)₃・6H₂O)35.26gとを溶解させて、水溶液を調製した。この水溶液に0.1規定のアンモニア水を加え、上記セリウム塩とオキシジルコニウム塩とプラセオジム塩を中和加水分解した後、1時間熟成した。得られたスラリーから生成物を濾過にて分離し、これを120℃で24時間乾燥した後、空気中、500℃で3時間焼成して、セリア／ジルコニア／酸化プラセオジム複合酸化物粉体（酸化物基準重量比47／33／22、比表面積205m²/g）を得た。

以下、製造例8と同様にして、γ-アルミナとセリア／ジルコニア／酸化プラセオジム複合酸化物との混合物（重量比1／2）上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を得た。

20 (5) 貴金属触媒成分を担持した触媒成分Aの調製

製造例22

イオン交換水100mLにPt(NH₃)₄(NO₃)₂水溶液（白金として9.0%）8.40gを加えて、水溶液とし、これに製造例1で調製したセリア粉体60gを投入し、攪拌しながら、100℃で乾燥させた後、空気中、500℃で3時間焼成して、セリア上に白金1%を担持させてなる触媒粉体を得た。

製造例23

イオン交換水100mLにPt(NH₃)₄(NO₃)₂水溶液（白金として9.0%）8.40gと硝酸パラジウム(Pd(NO₃)₂)水溶液（パラジウムとして9.0%）4.20gを加えて、水溶液とし、これに製造例1で調製したセリア粉体60gを投入し、

攪拌しながら、100°Cで乾燥させた後、空気中、500°Cで3時間焼成して、セリア上に白金1%とパラジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体を得た。

製造例24

- イオン交換水100mLにPt(NH₃)₄(NO₃)₂水溶液（白金として9.0%）5.8.40gと硝酸ロジウム(Rh(NO₃)₃)水溶液（ロジウムとして9.0%）4.20gを加えて、水溶液とし、これに製造例1で調製したセリア粉体60gを投入し、攪拌しながら、100°Cで乾燥させた後、空気中、500°Cで3時間焼成して、セリア上に白金1%とロジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体を得た。

10 (6) ハニカム触媒構造体の調製

触媒層厚みは、触媒層の見かけ密度を1.0g/cm³、ハニカムの機械的接觸面積を2500m²/gとして、計算によって求めた。

実施例1

- 製造例1で得たセリア粉体触媒30g、製造例8で得たγ-アルミナ上に白金1%を担持させてなる触媒粉体15g、製造例11で得たH-モルデナイト15g、シリカゾル（日本化学工業（株）製スノーテックスN、シリカとして20%、以下、同じ）6g及び適量の水を混合した。ジルコニアボール50gを粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1平方インチ当りのセル数400のコーナーライト製ハニカム基体に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み60μmの触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例2

- 実施例1と同様にして、製造例2で得たセリア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体と製造例9で得たγ-アルミナ上に白金1%とロジウム0.5%とを担持させてなる触媒粉体及び製造例12で得たH-β-ゼオライトとからなる粉体を用いて、厚み60μmの触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例3

実施例1と同様にして、製造例3で得たセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物粉体と製造例10で得たγ-アルミナ上に白金1%とパラジウム0.5%と製造例14で得たV₂O₅ 1%とWO₃ 10%を担持させた酸化ジルコニウム粉体を用いて、厚み60μ

mの触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例4

5 製造例8で得た γ -アルミナ上に白金1%を担持させてなる触媒粉体30gにシリカゾル3gと適量の水とを混合した。ジルコニアボール50gを粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1平方インチ当たりのセル数400のコーナーライト製ハニカム基体に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み30 μm の内部触媒層を有するハニカム構造体を得た。

10 次に、製造例4で得たセリア／ジルコニア／酸化ガドリニウム複合酸化物粉体25gとWO₃10%担持させた酸化チタン粉体5gにシリカゾル3gと適量の水とを混合した。ジルコニアボール50gを粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで5分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。このスラリーを用い、先に調製したに内部触媒層上に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み60 μm の表面層触媒層を有するハニカム構造体を得た。

15 実施例5

実施例4と同様にして、製造例8で得た γ -アルミナ上に白金1%を担持させた触媒からなる厚み30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例5で得たセリア／ジルコニア／酸化ネオジム複合酸化物粉体25gと製造例15で得たCuOを2.5%担持させた β -ゼオライト粉体5gを用いて、厚み60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例6

実施例5と同様にして、製造例8で得た γ -アルミナ上に白金1%を担持させた触媒からなる厚み30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例6で得たセリア／酸化テルビウム複合酸化物粉体25gと製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用いて、厚み60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例7

実施例5と同様にして、製造例8で得た γ -アルミナ上に白金1%を担持させた触媒からなる厚み30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例8で得たセリア／ジルコニア／酸化サマリウム複合酸化物粉体25gと製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用い

て、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 8

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造 5 例 1 1 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 9

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 20 g と製造 10 例 1 1 で得た H-モルデナイト粉体 10 g を用いて、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 10

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造 15 例 1 1 で得た H-モルデナイト粉体 25 g を用いて、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 11

実施例 5 と同様にして、製造例 8 で得た γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層を得た。次に、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造 20 例 1 6 で得た Fe₂O₃ を 2.5 % 搅拌させた β-ゼオライト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 12

実施例 4 と同様にして、先ず、製造例 1 7 で得た γ-アルミナ / セリア（重量比 1 / 1）上に白金 1 % を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μm の内部触媒層を調製し、次いで、製造例 1 で得たセリア粉体 25 g と製造例 1 1 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用いて、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 13

実施例 4 と同様にして、製造例 1 8 で得た γ-アルミナ / セリア（重量比 1 / 5）上に白金 1 % とロジウム 0.5 % を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μm の内部触

媒層を調製し、次いで、製造例1で得たセリア粉体25gと製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用いて、厚み60μmの表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例14

実施例4と同様にして、製造例19で得たγ-アルミナ/セリア（重量比1/1）上に白金1%とパラジウム0.5%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み30μmの内部触媒層を調製し、次いで、製造例1で得たセリア粉体25gと製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用いて、厚み60μmの表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例15

実施例4と同様にして、製造例20で得たγ-アルミナとセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物との混合物（重量比1/2）上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み30μmの内部触媒層を調製し、次いで、製造例3で得たセリア/ジルコニア/酸化ランタン複合酸化物粉体25gと製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用いて、厚み60μmの表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例16

実施例4と同様にして、製造例21で得たγ-アルミナとセリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物との混合物（重量比1/2）上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み30μmの内部触媒層を調製し、次いで、製造例2で得たセリア/酸化プラセオジム複合酸化物粉体25gと製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用いて、厚み60μmの表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例17

実施例16と同様にして、製造例21で得たγ-アルミナとセリア/ジルコニア/酸化プラセオジム複合酸化物との混合物（重量比1/2）上に白金2%を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み15μmの内部触媒層を調製し、次いで、製造例11で得たH-モルデナイト粉体5gを用いて、厚み40μmの表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例18

製造例22で得たセリア上に白金1%を担持させてなる触媒粉体30gと製造例8で得たγ-アルミナ上に白金1%を担持させてなる触媒粉体15gと製造例11で得たH-モ

ルデナイト 15 g とシリカゾル 6 g とを適量の水と混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1 平方インチ当たりのセル数 400 のコーニーライト製ハニカム基体に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 60 μm の触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 19

製造例 8 で得た γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させてなる触媒粉体 30 g にシリカゾル 6 g と適量の水を混合した。ジルコニアボール 50 g を粉碎媒体として用い、この混合物を遊星ミルで 5 分間粉碎して、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。1 平方インチ当たりのセル数 400 のコーニーライト製ハニカム基体に上記ウォッシュ・コート用スラリーを塗布して、上記触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層を有するハニカム構造体を得た。

次いで、製造例 23 で得たセリア上に白金 1 % とパラジウム 0.5 % を担持させてなる触媒粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g にシリカゾル 3 g と適量の水を混合し、上記と同様にして、ウォッシュ・コート用スラリーを得た。このスラリーを上記ハニカム構造体上にコーティングして、上記触媒からなる厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

実施例 20

実施例 4 と同様にして、先ず、製造例 17 で得た γ-アルミナ／セリア（重量比 1/1）上に白金 1 % を担持させてなる触媒粉体を用いて、厚み 30 μm の内部触媒層を形成し、次いで、製造例 24 で得たセリア上に白金 1 % とロジウム 0.5 % を担持させてなる触媒粉体 25 g と製造例 11 で得た H-モルデナイト粉体 5 g を用い、厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

比較例 1

イオン交換水 100 mL に Pt (NH₃)₄(NO₃)₂ 水溶液（白金として 9.0 %）8.40 g を加えて、水溶液とし、これに γ-アルミナ 60 g を投入し、攪拌しながら、100 °C で乾燥させた後、空气中、500 °C にて 3 時間焼成して、γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させてなる触媒粉体を得た。

以下、実施例 1 と同様にして、上記 γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からなる厚み 30 μm の内部触媒層と、製造例 16 で得たセリア／ジルコニア／酸化ランタン複

合酸化物からなる厚み 60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

比較例 2

イオン交換水 100 mL に Pt (NH₃)₄(NO₃)₂ 水溶液 (白金として 9.0 %)

8.40 g を加えて、水溶液とし、これに γ-アルミナ 60 g を投入し、攪拌しながら、

5 100 °C で乾燥させた後、空气中、500 °C にて 3 時間焼成して、γ-アルミナ上に白金
1 % を担持させてなる触媒粉体を得た。

イオン交換水 1000 mL に硝酸セリウム (Ce (NO₃)₃ · 6 H₂O) 151.37 g を
加えて、水溶液とし、これに 0.1 規定のアンモニア水を加えて、セリウムイオンを中和
加水分解し、1 時間熟成した。得られたスラリーを濾過し、120 °C で 24 時間乾燥した
10 後、空气中、500 °C で 3 時間焼成して、セリア粉体 (比表面積 138 m²/g) を得た。

イオン交換水 1000 mL に硝酸ロジウム水溶液 (ロジウムとして 9.0 %) 4.20
g を加えて、水溶液とし、これに上記セリア粉体 30 g を投入し、攪拌しながら、100 °C
で乾燥した後、空气中、500 °C で 3 時間焼成して、セリア上にロジウム 1 % を担持させ
た触媒粉体を得た。

15 以下、実施例 1 と同様にして、上記 γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒からな
る厚み 30 μm の内部触媒層と、セリア上にロジウム 1 % を担持させた触媒からなる厚み
60 μm の表面触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

比較例 3

苛性バリウム水溶液と炭酸ナトリウム水溶液から炭酸バリウムを調製し、この炭酸バリ

20 ウム (BaCO₃) と γ-アルミナとの混合物 (重量比 8/2) 上に白金 1 % を担持させて、
触媒粉体を調製した。γ-アルミナを炭酸カリウム水溶液中に投入、混合し、乾燥させた
後、空气中、1100 °C で 3 時間焼成して、K₂O · 12Al₂O₃ (比表面積 18 m²/g)
を調製した。別に、γ-アルミナと上記 K₂O · 12Al₂O₃ とを混合して、γ-アルミナ
/K₂O · 12Al₂O₃ (重量比 9/1) 混合物を調製し、これに白金 1 % を担持させて、
25 触媒粉体を得た。

上記 BaCO₃ / γ-アルミナ上に白金 1 % を担持させた触媒粉体 48 g と、上記 γ-ア
ルミナ / K₂O · 12Al₂O₃ 上に白金 1 % を担持させた触媒粉体 12 g とを乾式混合して、
実施例 1 と同様にして、ウォッシュ・コート用スラリーを調製した。このスラリーを実施
例 1 と同じコーナーライト製ハニカム基体に実施例 1 と同様にコーティングして、厚み

80 μmの触媒層を有するハニカム触媒構造体を得た。

(7) 性能試験

上記実施例と比較例による触媒構造体をそれぞれ用いて、窒素酸化物を含むガスを以下の条件下に還元した。窒素酸化物から窒素への変換率（除去率）はケミカル・ルミネッセンス法にて求めた。

試験方法

リッチ条件下のNO_xの還元実験に用いた混合ガスの組成は次のとおりである。

NO	: 100 ppm
10 SO ₂	: 50 ppm
O ₂	: 0. 4%
CO	: 2%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 2000 ppm
H ₂	: 2%
15 H ₂ O	: 9. 0%

リーン条件下のガスは、リッチ条件下の混合ガスに酸素を注入して調製したものであつて、その組成は次のとおりである。

NO	: 100 ppm
SO ₂	: 50 ppm
20 O ₂	: 9. 0%
CO	: 0. 2%
C ₃ H ₆ (プロピレン)	: 500 ppm
H ₂	: 0%
H ₂ O	: 6. 0%

25 リッチ／リーン幅を3～30(秒／秒)から12／120(秒／秒)の範囲として、触媒反応を行って、それぞれの触媒の性能を調べた。

(i) 空間速度：

100000 hr⁻¹ (リーン条件下)

100000 hr⁻¹ (リッチ条件下)

(ii) 反応温度：

200、250、300、350、400、450及び500℃

結果を第1表に示す。第1表から明らかなように、本発明による触媒は、窒素酸化物の除去率が高い。これに対して、比較例による触媒は、概して、窒素酸化物の除去率が低い。

第 1 表

	NOx 除去率 (%)						
	温 度 (℃)						
	200	250	300	350	400	450	500
実施例 1	68.3	81.7	84.2	84.0	83.3	74.8	65.2
実施例 2	76.2	85.5	85.9	83.8	81.7	71.4	62.1
実施例 3	79.4	85.7	86.0	86.0	82.6	74.1	68.4
実施例 4	62.8	76.6	79.3	80.2	81.6	73.0	65.5
実施例 5	72.4	82.3	85.7	85.6	82.0	75.3	68.5
実施例 6	73.0	87.4	88.2	88.6	82.4	80.8	72.1
実施例 7	64.8	78.5	80.2	79.7	78.7	69.8	61.3
実施例 8	77.6	88.5	90.3	91.5	87.9	82.0	73.7
実施例 9	73.7	85.7	87.5	89.7	89.2	83.7	76.5
実施例 10	69.4	83.6	85.9	86.4	84.0	79.3	71.6
実施例 11	74.5	85.6	88.8	88.6	87.6	81.6	75.9
実施例 12	79.6	90.8	92.5	92.4	88.1	85.0	79.2
実施例 13	83.8	91.6	92.8	92.1	85.4	82.7	74.5
実施例 14	84.5	92.4	92.4	91.8	84.3	81.0	72.8
実施例 15	78.2	89.7	93.8	93.9	90.1	89.4	85.4
実施例 16	80.4	90.5	93.4	93.5	88.7	85.7	81.5
実施例 17	75.4	86.1	88.8	88.4	85.6	84.6	79.2
実施例 18	79.1	87.7	91.8	91.3	87.1	78.5	71.5
実施例 19	81.3	89.2	92.4	93.3	90.7	86.5	75.8
実施例 20	88.7	80.6	80.5	79.7	73.5	67.3	68.1
比較例 1	75.8	80.6	80.5	79.7	73.5	67.3	68.1
比較例 2	83.9	82.9	80.4	75.0	68.8	53.2	41.6
比較例 3	63.3	85.5	86.1	85.5	88.8	81.2	78.3

更に、実施例 1~5、比較例 1 及び 3 による触媒構造体をそれぞれ用いて、上記ガス条件、リッチ／リーン幅（秒／秒）を 5.5 / 5、反応温度 350℃として、50 時間の耐久試験

を行った。結果を第2表に示す。第2表から明らかなように、本発明による触媒は、硫黄酸化物に対しても、従来のNO_x貯蔵-還元システムに比べて、非常に高い耐性を有する。

第 2 表

	N O x 除去率 (%)					
	運 転 時 間 (h)					
	0	10	20	30	40	50
実施例 15	93.8	93.2	93.4	92.8	92.8	89.9
比較例 1	79.9	79.7	78.5	77.0	74.0	70.2
比較例 3	85.7	42.8	31.7	24.3	23.4	22.9

5

(8) 窒素の生成の確認試験

(i) 本発明による触媒を用いる触媒充填層の調製

10 製造例8において調製した触媒粉体(触媒成分B)10gとシリカゾル24gとを適量の水と混合し、蒸発、乾固させた後、500℃で1時間、空气中で焼成した。この焼成物を0.25～0.5mmの間の粒子径を有するように筛分けして、上記粒子径を有する粒状物からなる内部触媒成分(触媒成分B)を調製した。

15 別に、製造例11において調製した触媒粉体(触媒成分C)3gと製造例3において調製した触媒粉体(触媒成分A)7gとシリカゾル24gとを適量の水と混合し、遊星ミルにて粉碎して、表面触媒成分(触媒成分A及びC)のスラリーを調製した。このスラリーを上記粒状物からなる内部触媒成分上にスプレーし、乾燥させ、500℃で1時間、空气中で焼成して、表面触媒成分からなる被覆を表面に有する内部触媒成分からなる触媒粉体を得、その重量を計測した。この後、更に、このようにして得られた触媒粉体の表面に上記表面触媒成分のスラリーをスプレーし、これを上記と同様にして、乾燥させ、焼成する操作を上記表面触媒成分と内部触媒成分の重量比が4：1となるまで繰り返した。このようにして得た触媒0.5gを石英製の反応管に充填して、触媒充填層を形成した。

(ii) 比較例による触媒を用いた触媒充填層の調製

比較例3において調製したウォッシュ・コート用スラリーを蒸発、乾固させた後、500℃で1時間、空气中で焼成した。この焼成物を0.25～0.5mmの間の粒子径を有

するように篩分けして、上記粒子径を有する粒状物からなる触媒成分を調製した。このようにして得た触媒成分 0.5 g を石英製の反応管に充填して、触媒充填層を形成した。

(iii) 反応試験

上記それぞれの触媒充填層を用いて、以下の試験ガス処理条件下に窒素の生成を確認する試験を行った。即ち、リーン条件下の試験ガス組成は NO₂ 2000 ppm、酸素 9 容量% 及びバランスがヘリウムであり、この試験ガス中に周期的に水素 5 容量% を噴射して、リッチ条件下の試験ガスを調製した。リーン／リッチ幅を 120 秒／30 秒として、リッチ条件下に触媒充填層を通過した処理済みガス中の窒素と NO_x を四重極質量分析計（パルサー社製オムニスター）を用いて計測した。

本発明による触媒を用いた触媒充填層にて上記試験ガスを処理した結果を第 1 図に示すように、反応温度が 250 ~ 400 °C の範囲にわたって、窒素がリーン条件下において生成していることが認められる。このことは、リッチ条件下において、触媒上で生成したアンモニアが触媒中の固体酸成分に吸着され、このように吸着されたアンモニアがリーン条件下においてのみ、NO_x を選択的に窒素に還元するためである。一方、窒素の生成が終わった後に NO_x が触媒成分 A 上に吸着されるので、リーン条件下の殆どの期間において、NO_x は、触媒充填層を通過したガス中には殆ど認められない。

これに対して、比較例による触媒を用いた触媒充填層にて上記試験ガスを処理したときは、結果を第 2 図に示すように、反応温度が 250 ~ 400 °C の範囲にわたって、試験ガス雰囲気がリーン条件からリッチ条件に転換した直後においてのみ、窒素の生成が認められる。このことは、アルカリ化合物 (NO_x 吸着剤) に吸着された NO₂ がリッチ時にガス中に存在する還元剤によってのみ、還元されるからである。一方、NO_x は、リーン条件下において、触媒上に吸着されるので、触媒充填層を通過したガス中には、リーン時の初期には認められないが、吸着破過後、徐々に濃度が増大する。これは、リーン条件下の全期間にわたって、アルカリ化合物 (NO_x 吸着剤) が NO_x を吸着する必要があるため、上述した本発明による触媒充填層よりも、多くの NO_x 吸着量を必要とするためである。

請求の範囲

1. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

5 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

10 (B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとからなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

2. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

20 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

25 (C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

5

3. 触媒成分Aが白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものである請求項1又は2に記載の方法。

4. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒10に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び15／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

(g) バナジウム、タンクステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

20 (A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

25 (B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と、

(e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。

5. 表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方が白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなるものである請求項4に記載の方法。
- 5 6. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを触媒構造体に接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法において、上記触媒構造体が不活性な基材上に請求項1から5のいずれかに記載の触媒を有せしめてなるものである排ガス中の窒素酸化物を接触還元する方法。
- 10 7. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、上記触媒が
- (A) (a) セリア又は
(b) 酸化プラセオジム又は
(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、
- 15 (B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と
(e) 担体とからなる触媒成分Bと、
- 20 (C) (f) 固体酸と
(g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとからなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒。
- 25 8. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、上記触媒が
- (A) (a) セリア又は
(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

5 (g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と

10 (e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒。

9. 触媒成分Aが白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分を担持してなる請求項7又は8に記載の触媒。

15

10. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接觸させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒であって、上記触媒が

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

20 (c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(C) (f) 固体酸と

25 (g) バナジウム、タングステン、モリブデン、銅、鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸とから選ばれる少なくとも1種からなる触媒成分Cとを表面触媒成分として有する表面触媒層と、

(A) (a) セリア又は

(b) 酸化プラセオジム又は

(c) セリウム、ジルコニウム、プラセオジム、ネオジム、テルビウム、サマリウ

ム、ガドリニウム及びランタンから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物及び
／又は複合酸化物からなる触媒成分Aと、

(B) (d) 白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1
種からなる貴金属触媒成分と

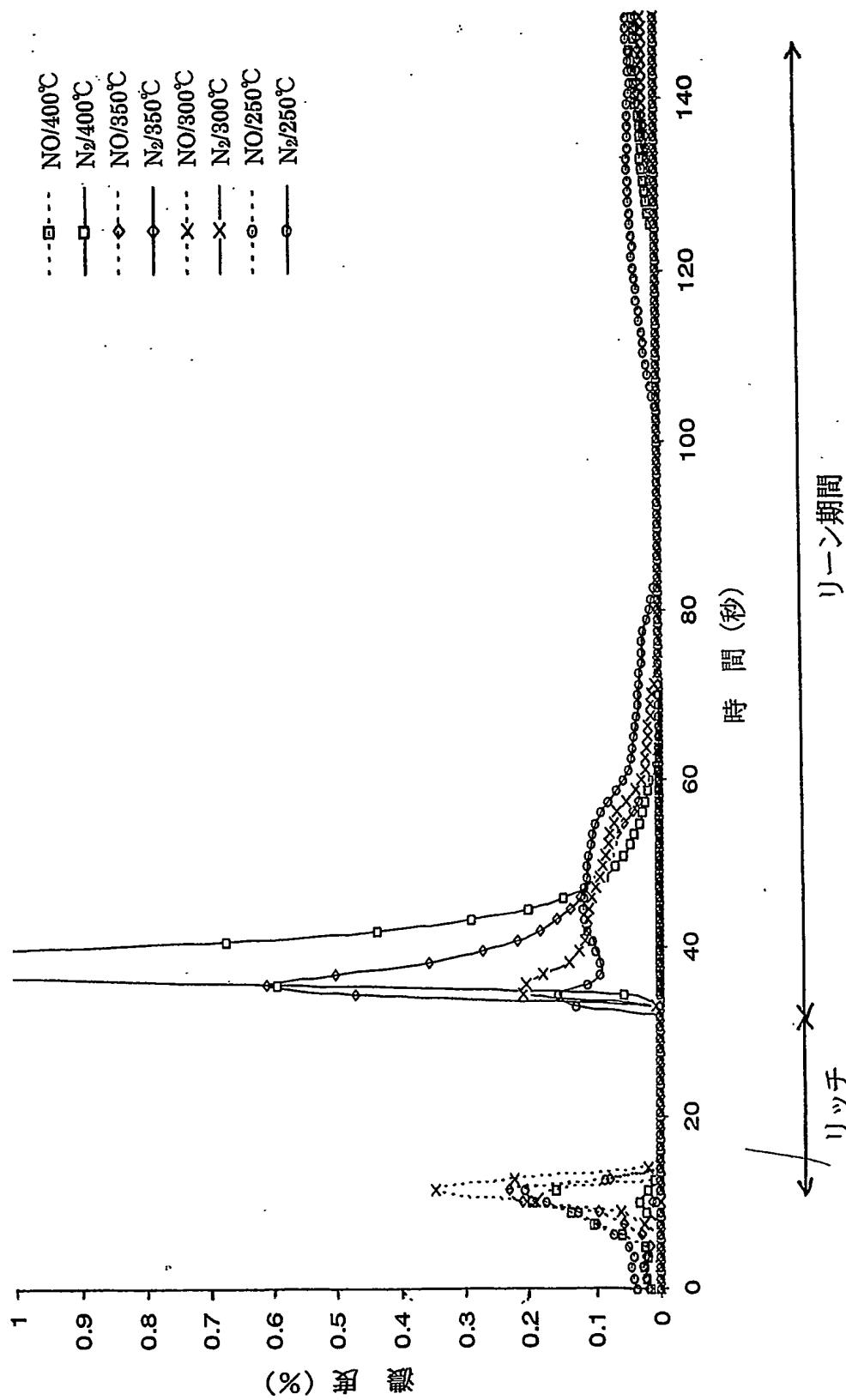
5 (e) 担体とからなる触媒成分Bとを内部触媒成分として有する内部触媒層とを有
することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒。

11. 表面触媒成分中の触媒成分Aと内部触媒成分中の触媒成分Aの少なくとも一方が
白金、ロジウム、パラジウム及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴
10 金属触媒成分を担持してなるものである請求項10に記載の触媒。

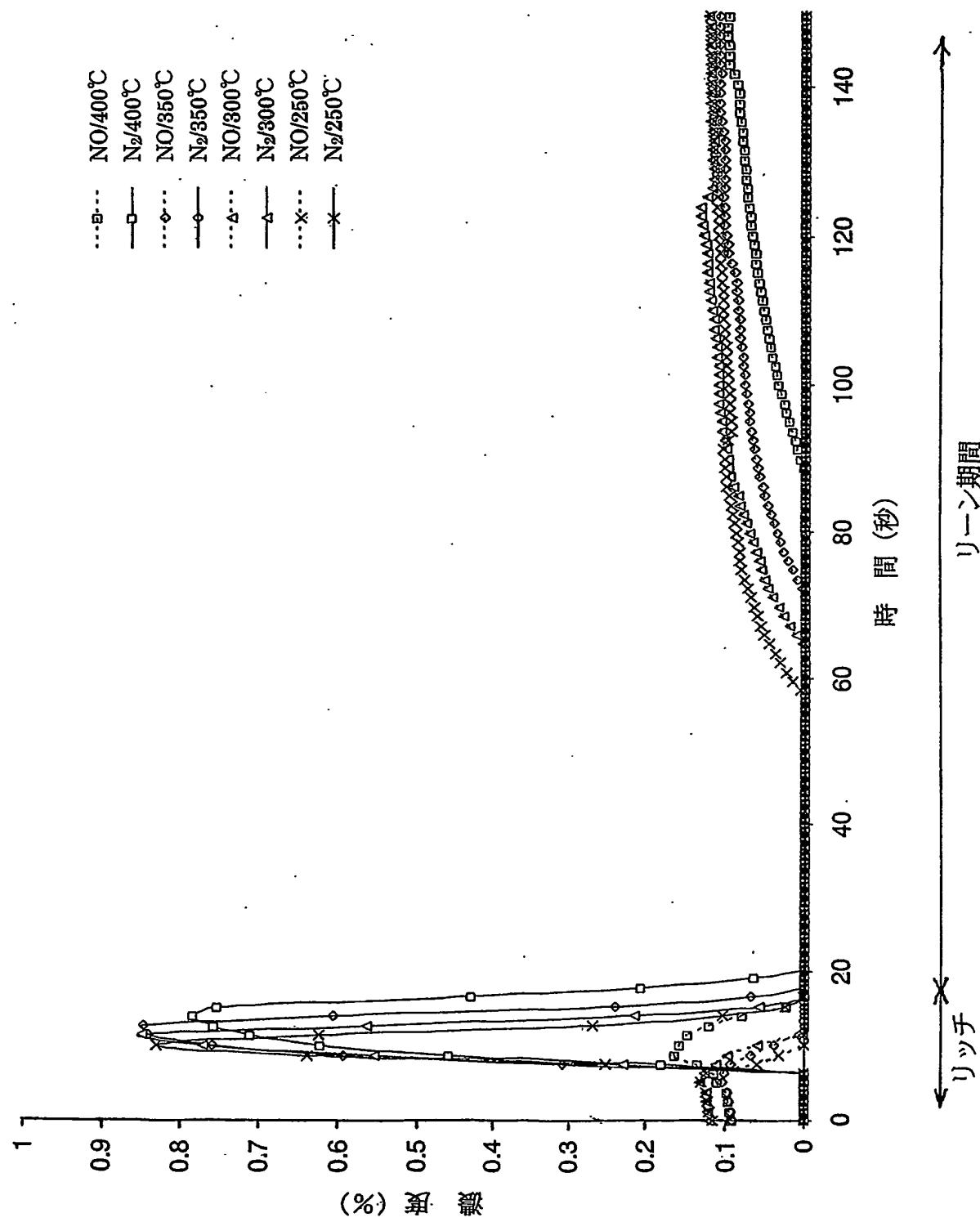
12. 周期的なリッチ／リーン条件下に燃料を供給して燃焼させ、生成する排ガスを接
触させて、その排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒構造体であって、上記触
媒構造体が不活性な基材上に請求項7から11のいずれかに記載の触媒を有せしめてなる
15 ものである触媒構造体。

1/2

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ B01D53/94, B01J29/22, 29/74, 23/652, 29/76, F01N3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ B01D53/94, B01J29/22, 29/74, 23/652, 29/76, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-144133 A (Mazda Motor Corp.), 06 June, 1995 (06.06.95), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0024]; examples 2 to 6 & US 6120746 A & DE 4435074 A	1, 3, 6, 7, 9, 12
X	JP 11-226414 A (Mazda Motor Corp.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claim 7; Par. Nos. [0009], [0041]; Fig. 3 & EP 922485 A2	1, 6, 7, 12
X	JP 7-213911 A (Petroleum Energy Center et al.), 15 August, 1995 (15.08.95), Claim 1; Par. Nos. [0058] to [0062] (Family: none)	1, 3, 6, 7, 9, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 January, 2005 (31.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/016910
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-68180 A (Petroleum Energy Center et al.), 14 March, 1995 (14.03.95), Claims 1 to 3; example 6; Par. Nos. [0081] to [0085] (Family: none)	1,3,6,7,9,12
X	JP 2001-149758 A (VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims 1, 20, 69, 85; Par. Nos. [0115] to [0144], [0174], [0210] & US 2004/43897 A & EP 1337330 A1 & WO 02/22255 A1 & FI 992481 A & AU 8775301 A	1,3,6,7,9,12
X	JP 9-10594 A (Mazda Motor Corp.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims 5, 9; Par. No. [0034]; examples 2, 3, 5, 9 & US 5795840 A & DE 19617124 A	2-6,8-12
X	JP 2000-154713 A (Toyota Motor Corp.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims 6, 7; Par. Nos. [0058], [0065] to [0072]; Fig. 7 (Family: none)	2,6,8,12
X	JP 2001-113172 A (Toyota Motor Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0003], [0009] example 7 (Family: none)	2,6,8,12
X	JP 2002-506500 A (Johnson Matthey PLC.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; page 9, lines 2 to 17 & WO 99/00177 A1 & US 6413483 B & GB 9713428 D & EP 1007190 A1 & AU 8120798 A	4-6,10-12
A	JP 4-365920 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc. et al.), 17 December, 1992 (17.12.92), Claim 1 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 7 B01D53/94, B01J29/22, 29/74, 23/652, 29/76, F01N3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 7 B01D53/94, B01J29/22, 29/74, 23/652, 29/76, F01N3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-144133 A(マツダ株式会社)1995.06.06, 請求項1, 段落【0001】 , 【0024】 , 実施例2-6 & US 6120746 A & DE 4435074 A	1, 3, 6, 7, 9, 12
X	JP 11-226414 A(マツダ株式会社)1999.08.24, 請求項7, 段落【0009】 , 【0041】 , 図3 & EP 922485 A2	1, 6, 7, 12
X	JP 7-213911 A(財団法人石油産業活性化センター 外2名), 1995.08.15, 請求項1, 段落【0058】 - 【0062】 (ファミーなし)	1, 3, 6, 7, 9, 12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.01.2005

国際調査報告の発送日

15.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安齋 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 7-68180 A(財団法人石油産業活性化センター 外2名), 1995. 03. 14, 請求項1-3, 実施例6, 段落【0081】 - 【0085】 (ファミリーなし)	1, 3, 6, 7, 9, 12
X	JP 2001-149758 A(ウ・アルティオン テクニカルネン ツツキムスケスクス)2001. 06. 05 請求項1, 20, 69, 85, 段落【0115】 - 【0144】, 【0174】 , 【0210】 & US 2004/43897 A & EP 1337330 A1 & WO 02/22255 A1 & FI 992481 A & AU 8775301 A	1, 3, 6, 7, 9, 12
X	JP 9-10594 A(マツダ株式会社)1997. 01. 14, 請求項5, 9, 段落【0034】 , 実施例2, 3, 5, 9 & US 5795840 A & DE 19617124 A	2-6, 8-12
X	JP 2000-154713 A(トヨタ自動車株式会社)2000. 06. 06, 請求項6, 7, 段落【0058】 , 【0065】 - 【0072】 , 図7 (ファミリーなし)	2, 6, 8, 12
X	JP 2001-113172 A(トヨタ自動車株式会社)2001. 04. 24, 請求項1, 段落【0001】 , 【0003】 , 【0009】 , 実施例7 (ファミリーなし)	2, 6, 8, 12
X	JP 2002-506500 A(ジョンソン・マッセイ・パブリック・リミテッド・カンパニー) 2002. 02. 26, 特許請求の範囲, 第9頁第2-17行 & WO 99/00177 A1 US 6413483 B & GB 9713428 D & EP 1007190 A1 & AU 8120798 A	4-6, 10-12
A	JP 4-365920 A(株式会社豊田中央研究所 外1名)1992. 12. 17, 請求項1 (ファミリーなし)	1-12